

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 673 198

(21) N° d'enregistrement national :

91 02377

(51) Int Cl⁵ : C 22 F 1/18; C 22 C 16/00

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 22.02.91.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : 28.08.92 Bulletin 92/35.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(71) Demandeur(s) : COMPAGNIE EUROPEENNE DU
ZIRCONIUM CEZUS — FR.

(72) Inventeur(s) : Gros Jean-Pierre, Charquet Daniel,
Bunel Gérard et Chauvel-Trepier Charles.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : Pechiney.

(54) Procédé de fabrication d'une bande ou tôle en zircaloy 2 ou 4 et produit obtenu.

(57) L'invention a pour objet un procédé de fabrication
d'une bande (9) ou tôle en Zircaloy 2 ou 4 comprenant des
opérations de traitement thermique dans le domaine bêta
suivi d'un refroidissement rapide, caractérisé par les opéra-
tions suivantes:

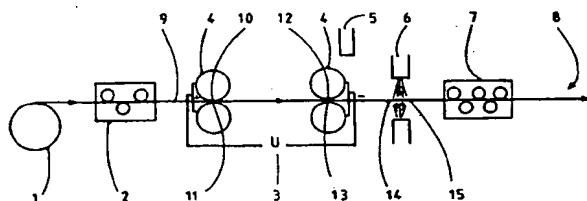
a) chauffage jusqu'en bêta, à moins de 40°C/s entre 750
et 1000°C

b) maintien moins de 2 min entre 1000 et 1100°C

c) puis refroidissement à au moins 40°C/s entre 1000°C
et 600°C

opérations exécutées grâce au passage à vitesse
constante de ladite bande (9) ou tôle entre des galets (4)
de couples successifs, ces couples de galets (4) étant ali-
mentés en courant électrique (U) et serrant la bande (9) ou
tôle de façon à former avec elle au moins une boucle dudit
courant, (U), ladite bande (9) ou tôle passant ensuite entre
des moyens (6) de refroidissement rapide.

L'invention a aussi pour objet les produits obtenus, elle
améliore leurs qualités d'usage dans les réacteurs nucléai-
res à eau.



FR 2 673 198 - A1



PROCEDE DE FABRICATION D'UNE BANDE OU TOLE EN ZIRCALOY 2 OU 4 ET PRODUIT
OBTENU.

La présente invention concerne un procédé de fabrication et plus spécialement de traitement thermique d'une bande ou tôle en Zircaloy 2 ou en Zircaloy 4. Les compositions de ces alliages Zircaloy 2 et Zircaloy 4 sont données par les spécifications ASTM B 352-85, ces alliages y correspondent respectivement aux nuances R 60804 et R 60802.

5

Les boîtiers d'éléments combustibles pour réacteurs BWR sont de manière habituelle réalisés en Zircaloy 4 ou en Zircaloy 2.

10

Deux propriétés essentielles recherchées sont un bon comportement à la corrosion nodulaire et une faible déformation sous irradiation.

15

Pour obtenir ces résultats, il est essentiel que les tôles constitutives aient une structure métallurgique adéquate, comportant des fins précipités de secondes phases très proches les uns des autres et une texture cristallographique isotrope.

Des structures provenant de divers procédés ont été proposées pour obtenir la répartition des précipités souhaitée :

20

a) Les structures de type alpha obtenues par des procédés de fabrication qui après une trempe intermédiaire depuis le domaine bêta ne comprennent que des traitements thermiques en alpha à temps et température limités.

25

b) Les structures de type (alpha + bêta), obtenues par chauffage rapide d'une tôle par induction haute fréquence suivi d'un refroidissement rapide dans FR-B-2303805=GB-B-1537930=SE 7502865 et SE 7511523, ou obtenues par chauffage rapide d'une pièce telle qu'un boîtier ou un tube de gainage également par induction électrique, ce chauffage étant suivi d'un refroidissement rapide jusqu'au domaine alpha, telles que décrit par FR-A-2302569=US-A-4238251. Dans ce deuxième cas, il est prévu de réaliser par ce procédé des traitements dans le domaine bêta jusqu'à 1100°C aussi bien que des traitements en (alpha

30

+ bêta) typiquement entre 825 et 965°C, mais il n'est pas donné d'exemple.

Dans les traitements thermiques en (alpha+bêta), il est ainsi nécessaire que le chauffage soit rapide (en quelques secondes) et le
5 refroidissement aussi, par exemple au moins 20°C par seconde jusqu'à 720°C. Les conditions enseignées ne sont pas applicables à des bandes de grande longueur, typiquement plus de 100 m de long, des tôles pour boîtiers étant ensuite découpées dans une telle bande.

- 10 La demanderesse a cherché à mettre au point un procédé applicable à des bandes et leur donnant de façon uniforme une bonne résistance à la corrosion nodulaire et une faible déformation sous irradiation.

EXPOSE DE L'INVENTION

15

L'invention a pour objet un procédé de fabrication d'une bande ou tôle en Zircaloy 2 ou 4 comprenant des opérations de traitement thermique dans le domaine bêta suivi d'un refroidissement rapide caractérisé en ce qu'on exécute lesdites opérations dans les conditions suivantes :

20

a) Chauffage jusque dans le domaine bêta, la vitesse de chauffage étant de moins de 40°C/s entre 750 et 1000°C.

b) Maintien pendant moins de 2 min entre 1000 et 1100°C.

25

c) Puis refroidissement à au moins 40°C/s entre 1000°C et 600°C;

ces opérations étant exécutées grâce au passage à vitesse constante de ladite bande ou tôle entre des galets d'au moins deux couples de galets
30 successifs, ces couples de galets étant alimentés en courant électrique et serrant la bande ou tôle de façon à former au moins une boucle de courant, ladite bande passant ensuite entre des moyens de refroidissement rapide de ses deux faces.

35 Sauf pour l'amorce de passage entre les galets (voir plus loin) qui est chutée ou écartée, on obtient ainsi une texture et une structure très

5 régulières, aussi bien en travers qu'en long. Le chauffage par effet Joule utilisé dans le procédé se produit dans tout le volume à la différence d'un chauffage par induction. Les largeurs et longueurs concernées sont typiquement et respectivement : environ 240 mm, et plus de 100 m pour les bandes découpées ensuite en tôles de plus de 4 m de long.

10 La demanderesse a établi que dans le cas des traitements en bêta, utilisés dans l'invention, il est important de pratiquer une trempe ou refroidissement rapide, mais que contrairement à l'enseignement du FR-A-2302569=US-A-4238251, il n'est pas nécessaire d'avoir une montée en température rapide.

15 Dans le procédé de l'invention, il convient de faire défiler la bande rapidement pour avoir une trempe rapide. Par contre le chauffage jusqu'à dans le domaine bêta peut être relativement long, par exemple de 30 secondes à 2 minutes pour une vitesse de défilement de 1 à 2 m/min, à la différence d'un procédé de trempe à partir de (alpha + bêta).

20 De façon surprenante, et avantageusement constante ou régulière comme indiqué, les bandes et tôles obtenues par le procédé de l'invention sont quasi isotropes et n'ont pas ou très peu de déformation préférentielle sous irradiation, c'est-à-dire en réacteur. Leurs textures ont comme facteurs de Kearns :

25
$$f_N = 0,35 \text{ à } 0,45 - f_T = 0,25 \text{ à } 0,35 - f_L = 0,25 \text{ à } 0,35$$

avec, par définition, $f_N + f_T + f_L = 1$.

30 alors que les tôles de structure du type alpha ou du type (alpha + bêta) présentent classiquement une tendance travers marquée dans l'orientation des plans de base (0002) avec des facteurs de Kearns typiques : $f_N = 0,65 - f_T = 0,25$ et $f_L = 0,10$.

35 De plus, les bandes ou tôles de l'invention ont une bonne résistance à la corrosion nodulaire, leur gain de poids au test de corrosion de un jour à 500°C dans la vapeur d'eau sous pression étant inférieur à 60

mg/dm².

On peut soit entraîner la bande ou les tôles au travers des couples de galets successifs, soit entraîner la bande ou les tôles au moyen de ces galets à la manière d'un laminage. Le courant est amené de préférence en
5 parallèle sur les galets de chaque couple, ce peut être du courant alternatif, ou de préférence continu ou redressé pour assurer une meilleure homogénéité de température dans une section droite du produit.

On peut utiliser, par exemple pour régler séparément le chauffage et le
10 maintien, deux séries de chacune deux couples de galets successifs, chaque série étant alimentée en un courant électrique particulier. Ainsi, lorsque les deux séries sont alimentées en des courants différents, le courant de la deuxième série est choisi pour le réglage du maintien de la bande ou tôle au-dessus de 1000°C.

15 De façon habituelle, la vitesse de chauffage obtenue entre 750 et 1000°C, domaine incluant la traversée du domaine (alpha + bêta), est de 10 à 30°C/s, et le maintien à température comporte 20 s à 1 min au-dessus de 1020°C et de préférence en-dessous de 1070°C.

20 Pour la mise en oeuvre du procédé, on effectue habituellement avant d'engager les opérations en continu -passage de la bande ou des tôles successives à vitesse constante- le pincement d'une extrémité ou amorce de ladite bande ou tôle entre le ou lesdits couples de galets sans
25 passage du courant, puis on entraîne ladite tôle ou bande et on fait passer le courant, la longueur déjà engagée de ladite bande ou tôle étant par la suite chutée.

La bande ou tôle est trempée à partir du domaine bêta peu après sa
30 sortie du maintien dans ce domaine par passage du courant électrique (effet Joule). Les moyens de refroidissement rapide, de préférence par brouillard de gaz neutre liquide sur les faces de dessus et de dessous de la bande ou tôle, sont placés à une distance réduite des derniers galets pour que la température du produit au début du refroidissement
35 soit encore supérieure ou égale à 980 à 1000°C.

Un avantage de ce traitement thermique très rapide est que, malgré la

température élevée atteinte, l'oxydation superficielle est habituellement réduite, au plus jaune pâle, et est supprimée par le décapage habituel qui suivra. Lorsque l'oxydation sans protection est un peu plus prononcée ou lorsqu'on veut réduire le décapage précédent, on protège au moins 80% de la portion de bande ou de tôle chauffée à plus
 5 de 300°C, sur ses faces endroit et envers, par du gaz neutre. Ce gaz est de préférence de l'argon, de l'hélium ou un mélange argon-hélium.

Le traitement selon l'invention est :

- 10 - soit le traitement thermique final du produit;
- soit un traitement mixte, dans lequel au moins deux couples de galets successifs produisent en même temps que le traitement thermique un calibrage ou un laminage réduisant l'épaisseur de 1 à 20%;
- 15 - soit un traitement thermique intermédiaire, la fabrication étant poursuivie par des cycles de laminages à froid et de traitements thermiques dans le domaine alpha.
- 20 Au stade du traitement thermique en bêta selon le procédé de l'invention, les bandes ou tôles traitées peuvent avoir une épaisseur typiquement comprise entre 1 et 12 mm. Elles sont destinées par exemple à l'obtention de tôles de boîtiers ou de feuillards espaceurs.
- 25 L'invention a encore pour objet une bande ou tôle en Zircaloy 2 ou 4 obtainable par le procédé de structure fine ex-bêta dans tout son volume, ayant une texture quasi isotrope avec des facteurs de Kearns :

- $$f_N = 0,35 \text{ à } 0,45 - f_T = 0,25 \text{ à } 0,35 \text{ et } f_L = 0,25 \text{ à } 0,35$$
- 30 ($f_N + f_T + f_L = 1$) et ayant un gain de poids, au test de corrosion de 1 jour à 500°C dans la vapeur d'eau sous pression, de moins de 60 mg/dm².

AVANTAGES

- 35 - du procédé : facilité de réglage; traitement thermique constant de tout le volume, parfaitement reproductible

- du produit :

- . résistance à la corrosion nodulaire constante pour les bandes ou tôles d'un même lot, accompagnant une structure (seconde phase) et une texture constantes
- . texture entraînant pas ou très peu de déformation préférentielle en réacteur.

5

EXEMPLE

La figure 1 représente schématiquement un dispositif de traitement d'une bande ou tôle selon l'invention, une bande étant en cours de traitement.

10

Ce dispositif est utilisé pour traiter de la bande ou des tôles en Zircaloy 2 ou 4 d'épaisseur 1 à 3 mm. Il comprend (figure 1) :

- 15 . une débobineuse (1)
- . une décintreuse (2)
- . une alimentation électrique en continu (3), le contact avec la tôle étant assuré par des galets cylindriques pouvant également être moteurs (4)
- 20 . un contrôle pyrométrique de la température atteinte (5)
- . un dispositif de trempe de préférence par brouillard de gaz neutre liquide (6). Mais d'autres dispositifs de trempe peuvent également être envisagés (brouillard d'eau pulvérisée, cylindres refroidis à l'eau réfrigérée assurant le refroidissement par contact...)
- 25 . une planeuse à rouleaux (7)
- . une cisaille assurant le débit des tôles à la longueur désirée (8).

La bande (9) en Zircaloy 4 en cours de traitement est sous tension entre les doubles contacts (10) et (11) du premier couple de galets (4) et les doubles contacts (12) et (13) du second couple de galets (4). La distance des contacts (10,11) et (12,13) ou longueur de chauffage de la bande (9) est de 1,2 m, et la vitesse de défilement de la bande d'épaisseur 2,4 mm et de largeur 235 mm est de 1,5 m/min. Pour le courant (U) utilisé, on a mesuré qu'il fallait environ 33 s, soit une vitesse moyenne de chauffage d'environ 30°C/s, et une distance parcourue de 0,82 m à partir du contact (10,11) pour que la bande (9) atteigne

30

35

déjà engagée de ladite bande (9) ou tôle étant par la suite chutée.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel au moins 80% de la portion de ladite tôle ou bande à plus de 300°C est protégée sur ses faces endroit et envers par du gaz neutre.

5

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel on utilise comme gaz neutre de l'argon, de l'hélium, ou un mélange argon-hélium.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel
10 ledit traitement est le traitement thermique final.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel au moins deux dits couples de galets (4) successifs produisent en même temps que ledit traitement un calibrage ou un laminage réduisant
15 l'épaisseur de 1 à 20%.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel la fabrication est poursuivie par des laminages à froid ou à tiède et des traitements thermiques dans le domaine alpha.

20

11. Bande (9) ou tôle en Zircaloy 2 ou 4, obtainable par le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 10, de structure fine ex-béta dans tout son volume, ayant une texture quasi isotrope avec des facteurs de Kearns $f_N=0,35$ à $0,45$ - $f_T=0,25$ à $0,35$ et $f_L=0,25$ à $0,35$ ($f_N+f_T+f_L=1$)
25 et ayant un gain de poids, au test de corrosion de 1 jour à 500°C dans la vapeur d'eau sous pression, de moins de 60 mg/dm^2 .

1/1

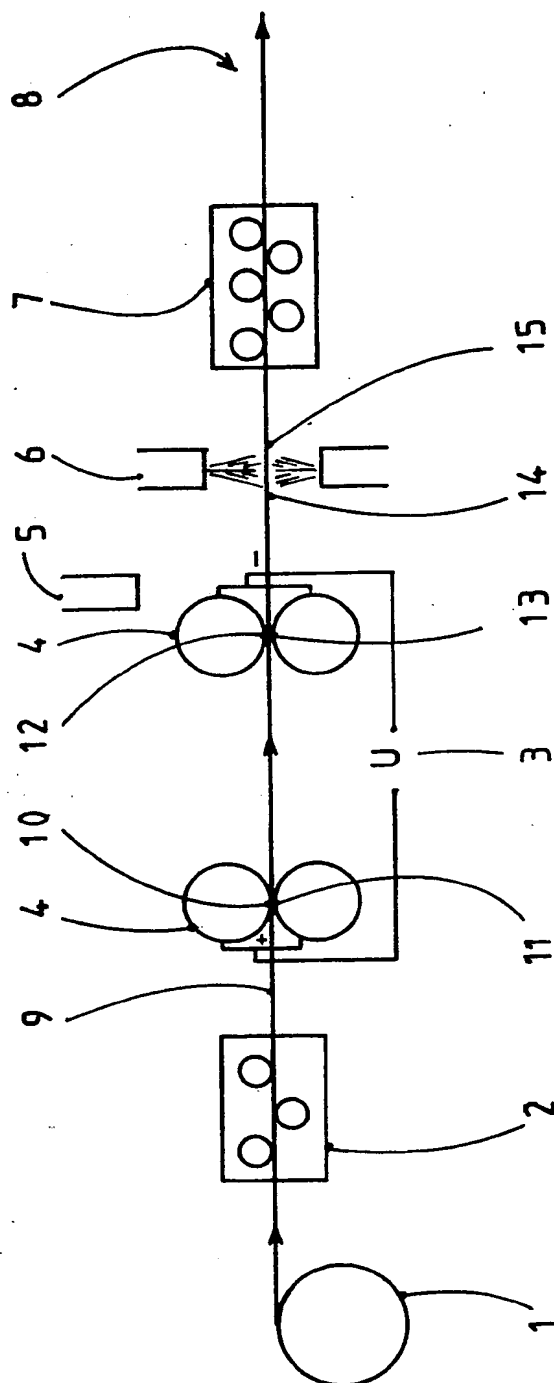


Fig. 1

2673198

FR 9102377
FA 455995

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	FR-A-2 302 348 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) * revendications 1,4,5; figure 4; exemple 1 *	1
A	FR-A-2 415 147 (VALJIM CORPORATION) * revendication 1; figure 1 *	1
A	EP-A-D 296 972 (S.N.C. URANIUM PECHINEY ET FRAMATOME, DITE ZIRCOTUBE) * revendications 1-3; tableau 1 *	1
A,D	FR-A-2 303 865 (AB ASEA-ATOM) * revendication 1 *	1
A	DE-A-1 533 486 (CONTINET GMBH) * revendication 1 *	1
A	US-A-2 441 500 (F.MIES) * revendication 1; figure 1 *	1

		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C21D C22F
Date d'achèvement de la recherche 21 OCTOBRE 1991		Examineur GREGG N. R.

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

- X : particulièrement pertinent à lui seul
- Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
- A : pertinent à l'encontre d'un moins une revendication ou arrière-plan technologique général
- O : divulgation non-écrite
- P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.